



TITLE:

オニウム化合物に関する研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

金井, 克至

CITATION:

金井, 克至. オニウム化合物に関する研究. 京都大学, 1966, 工学博士

ISSUE DATE:

1966-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211822>

RIGHT:

【291】

氏 名	金 井 克 至
	かな い かつ よし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 85 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	オニウム化合物に関する研究

論文調査委員 (主査) 教 授 福 井 謙 一 教 授 多 羅 間 公 雄 教 授 新 宮 春 男

論 文 内 容 の 要 旨

この論文はオニウム化合物に関する研究と題し、2編よりなる。第1編はオニウム化合物の合成に関する部分であって9章よりなり、第2編はオニウム化合物の二、三の性質と反応に関する部分であって5章よりなる。

第1編緒言にまずこの研究の意義とこの研究を計画した理由とを述べ、ついで第1章においてスルホニウム化合物についてすでに知られた各種の合成法を挙げて比較検討を行ない、以下の数章に述べる著者の合成法を特長づけその新規性を明確ならしめるよう努めている。

第2章から第9章にわたりスルホニウム、オキシニウムおよびホスホニウム化合物の新しい合成法が述べられ、多くの新しい化合物が合成されたことが記載されている。すなわちまず第2章においては、ヨウ化トリアルキルスルホニウムとホウフツ化銀との反応によってホウフツ化トリアルキルスルホニウムを合成し、得られたホウフツ化物と各種カリウム塩との間に陰イオン交換を行なわせることによって、各種のスルホニウム塩が簡単に好収率で得られることを述べている。

ついで第3章においてはテトラヒドロチオフエンと有機ハロゲン化合物とを反応させて種々のハロゲン化 S-置換テトラメチレンスルホニウム化合物をつくり、ついでこれをホウフツ化物に変えさらに各種カリウム塩と反応させることによって対応する陰イオンをもつ新スルホニウム塩21種を合成しているが、このなかには陰イオンとしてヘキサシアノ鉄錯イオンをもつ6種の塩、および分子内環状塩とみられる1-チアニアシクロペンチルメタンカルボキシレートなどが含まれている。

第4章においてはジアリル (aryl) スルホキシドをグリニヤール試薬によって S-アリル化して得られる臭化トリアルキルスルホニウムオキシマグネシウムをホウフツ化水素酸で分解してホウフツ化トリアルキルスルホニウムを得る方法により、新化合物を含む数種の芳香族スルホニウム塩を合成している。

第5章には芳香族ピリリウム化合物の新しい合成法が述べられている。著者はアセトフェノンとベンズアルデヒドとの濃硫酸中における反応により生成する青紫色の結晶はヨウ化 2, 4, 6-トリフェニル

ピリリウムおよび三ヨウ化 2, 4, 6-トリフェニルピリリウムの等モルよりなることを認め、このものをホウフツ化物に変えさらにこれをカリウム塩と反応させる著者の方法により、各種の陰イオンをもつピリリウム塩が得られることを示した。

第6章においてはヨウ化トリフェニルチオピリリウムとホウフツ化銀との反応およびホウフツ化トリフェニルピリリウムと硫化ナトリウムついでホウフツ化水素酸と処理する方法によりホウフツ化トリフェニルチオピリリウムを合成し、これをカリウム塩と反応させることによっていくつかの新しいトリフェニルチオピリリウム塩を得ている。ハロゲン化トリフェニルチオピリリウムの結晶は乾燥の度合により顕著に色調を異にすること、またヨウ化トリフェニルチオピリリウムは2当量のシアン化銀と反応して安定なジシアノ銀(II)トリフェニルチオピリリウムを与えることなどをみだしている。

第7章はメチオニン S-アルキル誘導体の合成に関するものである。メチオニンと有機ハロゲン化物との反応により新しい数種のハロゲン化メチオニン S-アルキルスルホニウムを合成し、また臭化 S-アリル (allyl) スルホニウムおよびビス-ベーター (メチオニンスルホニウム) エチルスルフィドジクロリドを新たに結晶として得ている。さらに ホウフツ化メチオニン S-メチルスルホニウムを新しく合成し、カリウム塩との陰イオン交換反応を利用して20種にのぼる新化合物を得ているほか、銀塩との反応により過塩素酸塩およびケイフツ化物を新たに合成している。なお生化学物質としての実地的意義をもつ塩化メチオニン S-メチルスルホニウムの簡易な合成法についても研究している。

第8章においてはハロゲン化第4級ホスホニウムとホウフツ化銀との反応によりホウフツ化第4級ホスホニウムを合成し、さらにカリウム塩とのイオン交換反応がこの場合にも有利に適用され、各種のホスホニウム塩が得られることを明らかにしている。

第9章は第1編を総括して第2章より第8章までに述べた著者のオニウム合成法の利点と特徴とについて考察を加えている。

第2編は第1編において得たオニウム化合物の物理的・化学的性質をしらべるとともにその触媒作用について研究したものである。まず第1章においてはハロゲン化オニウム化合物とハロゲンとの反応によって新化合物20種を含む多くのトリハロゲン化トリフェニルスルホニウム、トリハロゲン化置換チオピリリウム、トリハロゲン化ホスホニウム化合物を得ている。著者はこれらの化合物の各種溶媒中における挙動をしらべ、また紫外吸収スペクトルの測定によりジヨードハロゲン化オニウム化合物の解離平衡定数を定めている。

第2章においてはオニウム化合物と金属化合物との付加化合物形成反応について研究している。塩化トリフェニルチオピリリウムと金属塩化物とから8種の、同じく金属シアン化物とから2種の、いずれも新しい付加化合物を得、さらにヨウ化トリフェニルチオピリリウムとシアン化金との反応により新たにヨウ化シアン金(I)トリフェニルチオピリリウムを得て、それらの性質をしらべている。

第3章ではホウフツ化トリフェニルスルホニウムの熱分解によってベンゼン核にフッ素を導入する反応をみだした結果を述べている。分解生成物はフルオルベンゼン、硫化フェニルおよび三フッ化ホウ素である。ホウフツ化ジメチルフェニルスルホニウムの熱分解ではフルオルベンゼンは得られず、フッ化メチルと硫化メチルフェニルとが生成する。

第4章ではオニウム化合物の触媒作用についての研究結果を述べている。ハロゲン化スルホニウムおよびホスホニウム化合物はテトラリンおよびキシレン常圧低温液相酸化に注目すべき促進作用を示す。著者は多種のスルホニウムおよびホスホニウム塩につき、反応温度、触媒量など反応条件の影響、反応生成物の組成、反応の時間的経過を詳細にしらべ、オニウム化合物の促進作用はそのイオン部の構造によって差異を示し、同一の陰イオンを有するオニウム塩においては一般にスルホニウム>ホスホニウム>アンモニウムの順序であり、また同一オニウム陽イオンについてはハロゲン陰イオンの効果は塩素>臭素>ヨウ素の順序であることを認めている。

第5章は第2編の内容の総括を行ない、とくに著者のみいだした新事実の理論的および実際の意義を考察している。

論文審査の結果の要旨

オニウム化合物中オキソニウム、スルホニウム、ホスホニウム化合物の合成に関する系統的な研究は比較的少なく、その性質や工業的用途も充分明らかではない。また最低空 3d 殻をもつイオウおよびリン原子のオニウム化合物がこのようなd殻をもたない酸素および窒素原子のオニウム化合物と比べてどのような物理的・化学的特徴を示すかは理論的にも極めて興味のある問題である。

著者の研究はスルホニウムおよびホスホニウム化合物に重点をおきその構造と化学的性質との関連の特質を明らかにしようとしたものであるが、それがためには各種構造のオニウム化合物をつくることが要求される。

そこで著者はまずオニウム化合物の合成法に関して系統的な研究を行なった。従来の方法によれば任意の陰イオンをもつスルホニウムまたはホスホニウム塩を純粹に得ることは困難であったが、著者はオニウムホウフツ化水素酸塩を中間体として任意の陰イオンのカリウム塩と陰イオン交換を行なわせる極めて適用範囲の広い方法をみだし、その反応条件を確立した。なお従来法についても随所に創意を加えてその改良を図っている。このようにしてトリアルキルスルホニウム、S-アルキルテトラメチレンスルホニウム、トリアルリル (aryl) スルホニウム、メチオニン S-アルキルスルホニウム、トリフェニルチオピリリウムなどの含硫オニウム、テトラアルキルホスホニウム、テトラフェニルホスホニウムなどの含リンオニウム、トリフェニルピリリウムなどの含酸素オニウムの系統の多数の化合物を合成している。これらのなかには新化合物が70種あまりも含まれ、多くの新知見を与えている。

著者はこれらのオニウム化合物の物理的・化学的性質を明らかにすることにも努力を傾け、注目すべき結果を収めている。すなわちハロゲン化オニウムとハロゲンとの付加反応、金属塩化物および金属シアン化物との付加反応により、オニウム化合物の化学的相互作用の本性を明らかにしようとし、30種あまりの新化合物を含む多くの付加化合物をつくってその溶媒中の挙動、紫外外部吸収スペクトル、解離平衡定数の測定などを行なっている。他分子とのこのような特異な付加活性および溶媒分子との相互作用に関する知見を参考にし、著者はさらに分子状酸素との相互作用の研究へと進み、ついにスルホニウムおよびホスホニウム塩のあるものが炭化水素の低温液相自動酸化にたいして顕著な促進を示すという興味ある事実を発見するに至っている。

これを要するにこの論文は、オニウム化合物とくにスルホニウム化合物およびホスホニウム化合物の合成方法について豊富な実験的研究を進め、その物理的・化学的性質を明らかにするとともに、興味ある用途をもみいだすなど、オニウム化合物の化学に多くの新しい知見を加えたもので、学術上・實際上寄与するところが大きい。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。